

Д. т. н. **В. А. Соколов**¹ (✉), д. т. н. **М. Д. Гаспарян**¹, к. т. н. **М. Б. Ремизов**²,
к. т. н. **П. В. Козлов**²

¹ ООО «ЦИТ «СПЕЦКЕРОКОМ», г. Подольск Московской обл., Россия

² ФГУП ПО «Маяк», г. Озерск Челябинской обл., Россия

УДК 666.76.017:620.193.4]:[621.745.35:621.039.7

ВЫБОР ОГНЕУПОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПЕЧЕЙ ОСТЕКЛЫВАНИЯ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

Показано, что плавнелитые хромсодержащие огнеупоры являются наиболее перспективными в качестве материала футеровки проектируемых стекловаренных электропечей и малогабаритных плавителей следующего поколения. Для обеспечения длительного (до 10 лет) ресурса эксплуатации печи ее элементы, подверженные интенсивному износу (участки стен варочного бассейна на уровне стекломассы, перегородка, переточная зона и порог), необходимо выполнять из огнеупоров типа ХПЛ-85 с высоким содержанием хрома. Бакорвая кладка других элементов печи может быть заменена на плавнелитой огнеупор типа ХАЦ-26М с низким содержанием оксида хрома.

Ключевые слова: высокоактивные отходы (ВАО), иммобилизация отходов, керамический плавитель, боросиликатное стекло, алюмофосфатное стекло, алюмоборофосфатное стекло, остекловывание, коррозионная стойкость, хромсодержащие огнеупоры.

Остекловывание является общепризнанным и единственным практически реализованным промышленным методом утилизации жидких высокоактивных отходов (ВАО). Стеклообразная матрица обладает высокой емкостью к иммобилизации различных радионуклидов и долговременной устойчивостью к внешним и внутренним факторам, а также технологичностью синтеза. Метод остекловывания обеспечивает перевод жидких ВАО в стеклообразное состояние с последующим безопасным длительным хранением. В настоящее время промышленные установки по остекловыванию ВАО работают в России, США, Франции, Великобритании, Германии и Японии. Функционируют они с применением двух технологий остекловывания — в электропечах прямого электрического нагрева с керамическим плавителем и в индукционных печах. Наиболее распространенной, отработанной и производительной является первая технология.

Первой установкой с керамическим плавителем, на которой были остеклованы ВАО, была германская установка Ramela [1]. Отечественная технология остекловывания ВАО в промышленном масштабе была реализована в 1987 г. на радиохимическом заводе ПО РТ-1 «Маяк» [2]. В основе промышленной технологии остекловывания ВАО на РТ-1 заложен процесс электроварки алюмофосфатного стекла из растворов отходов и флюсующих

добавок в стекловаренной электропечи прямого нагрева (керамическом плавителе) при температуре до 1150 °С [1] и розлива образующегося стекловидного продукта в толстостенные металлические контейнеры для застывания и последующего хранения и захоронения. С 1987 г. на предприятии проработали 4 печи, продолжительность кампаний которых составляла от 1 года до 6 лет [3].

В ПО «Маяк» разрабатываются также новые перспективные типы плавителей, имеющие принципиальные конструктивные и технологические отличия от печей типа ЭП-500 [4]. Применение высокопроизводительных печей типа ЭП-500 (рис. 1) при остекловывании ВАО,

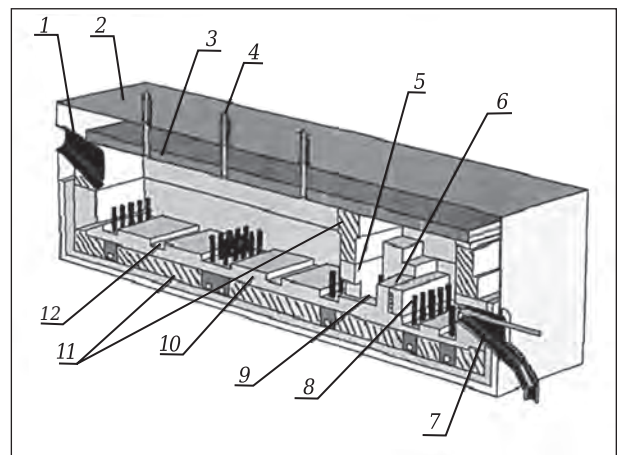


Рис. 1. Схема электропечи ЭП-500: 1 — газозод; 2 — корпус печи; 3 — свод; 4 — питатель; 5 — перегородка; 6 — порог; 7 — сливное устройство; 8 — молибденовые электроды; 9 — переточная зона; 10 — бакорвая кладка; 11 — шамотная кладка; 12 — приямок



В. А. Соколов

E-mail: sokolov235@yandex.ru

а также разработка нового комплекса остекловывания (НКО) с использованием малогабаритных удаляемых плавителей в ПО «Маяк» связаны с выбором эффективных конструкционных материалов. Учитывая высокие требования к надежной и длительной эксплуатации электроплавильных устройств, главным требованием к огнеупорам, контактирующим с расплавленной стекломассой, является их максимальная коррозионная стойкость для обеспечения длительного (до 10 лет) ресурса эксплуатации печи.

Опыт работы и анализ состояния огнеупоров после промышленной эксплуатации печей ЭП-500 выявили ряд конструктивных элементов кладки (участки стен варочного бассейна на уровне стекломассы, перегородка, переточная зона и порог), подверженных наиболее интенсивному износу. Эти элементы изготавливают из плавнелитого бадделеитокорундового огнеупора марки Бк-33, хотя для надежной и долговременной работы печи должны быть выполнены из огнеупоров с более высокой коррозионной устойчивостью.

Коррозионная стойкость огнеупорных материалов в электрических печах зависит в первую очередь от температуры варки и состава расплавленной стекломассы. На отечественных и зарубежных предприятиях в ваннах электрических печей для иммобилизации отходов высокого уровня активности используют в основном боросиликатные и алюмофосфатные стекла (табл. 1) [5]. Точный состав стекол в различных странах варьируется и определяется главным образом различием в составе отходов. Температура варки алюмофосфатных стекол (850–1000 °С) ниже температуры варки боросиликатных стекол (1150–1250 °С), однако они обладают более

высоким коррозионным воздействием на огнеупорные материалы.

Настоящая работа является продолжением систематических исследований по коррозионной стойкости отечественных и зарубежных огнеупоров разных типов для выявления наиболее коррозионно-стойких материалов, обеспечивающих длительную и надежную работу электрических печей остекловывания ВАО. Учитывая результаты предварительных испытаний достаточно большого количества различных типов керамических и плавнелитых огнеупоров (высокоглиноземистых, бадделеитокорундовых, высокоциркониевых и хромосодержащих) отечественного и зарубежного производства [6–8], в настоящей работе анализировали группу материалов, наиболее перспективных по сравнению с огнеупором Бк-33 (табл. 2). К этим материалам в первую очередь относятся отечественные высокохромистые плавнелитые огнеупоры ХПЛ-85 и ХМГ, которые производили в промышленном масштабе. Огнеупор ХАЦ-26, полученный в опытном производстве, технологически был более перспективен, чем высокохромистый. В испытаниях использовали также спеченные хромосодержащие огнеупоры зарубежного производства: SUPRAL RK30S и SUPRAL RK50S (фирма RHI, Италия).

Коррозионные испытания огнеупорных материалов проводили в статических условиях по известным методикам [6, 7]. При исследовании использовали модельные стекла различных типов — алюмофосфатные, алюмоборофосфатные и боросиликатные (табл. 3). По результатам коррозионных испытаний (табл. 4), наибольшую коррозионную устойчивость во всех стеклах показали хромосодержащие огнеупоры с содержанием Cr_2O_3 30–83 %. Следует отметить также,

Таблица 1. Состав промышленных стекол для утилизации ВАО*

Предприятие, страна	Химический состав, мас. %							
	SiO_2	P_2O_5	B_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	прочие
ПО «Маяк», Россия	–	55,2	–	15,4	0,2	0,3	25,4	3,5
МосНПО «Радон», Россия	43,0	–	6,6	3,0	13,7	–	23,9	9,8
R7 / T7, Франция	47,2	–	14,9	4,4	4,1	–	10,6	18,8
DWPF, США	49,8	–	8,0	4,0	1,0	1,4	8,7	27,1
WVP, Великобритания	47,2	–	16,9	4,8	–	5,3	8,4	17,4
Pamela, Германия – Бельгия	52,7	–	13,2	2,7	4,6	2,2	5,9	18,7

* Наполнение отходами 25–35 %.

Таблица 2. Химический состав огнеупорных материалов, %

Огнеупор	ZrO_2	Al_2O_3	SiO_2	Cr_2O_3	Na_2O	MgO	Прочие*
Бк-33	33,5	51,5	13,3	–	1,2	0,2	0,3
П-117	89,0	2,8	7,0	–	0,5	0,2	0,5
ХАЦ-26М	26,0	32,0	12,5	26,0	1,0	2,2	0,3
X-99	2,0	2,3	6,4	83,5	0,4	5,1	0,3
ХПЛ-85	0,9	4,0	11,2	80,3	1,2	2,1	0,3
ХМГ	1,1	3,8	6,6	83,2	0,4	4,2	0,7
SUPRAL RK30S	2,7	62,0	1,5	30,5	–	–	≤3,3
SUPRAL RK50S	4,4	37,0	1,8	53,0	–	–	≤3,8

* CaO , Fe_2O_3 , P_2O_5 , TiO_2 и др.

Таблица 3. Химический состав модельных стекол для иммобилизации ВАО

Индекс стекла	Химический состав стекла, %									
	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	SO ₃	CaO	B ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	прочие
<i>Алюмофосфатные стекла</i>										
АФ1	23,0	14,00	54,0	1,56	0,41	1,0	–	–	1,34	NiO 0,33
АФ3	23,0	10,87	54,0	4,15	3,00	1,0	–	NiO 3,18	–	Cr ₂ O ₃ 0,8
АФ4	23,0	15,00	45,0	5,00	6,00	3,0	–	–	–	Cl 3,0
<i>Алюмоборофосфатные стекла</i>										
АБФ1	23,0	14,00	48,0	1,56	0,4	1,0	6,0	–	1,34	NiO 0,33
АБФ2	23,0	10,87	48,0	4,15	3,0	1,0	6,0	–	–	NiO 3,18
<i>Боросиликатные стекла</i>										
БС1	18,0	2,0	1,0	3,5	0,6	15,0	5,5	53,0	1,0	–

что результаты коррозионных испытаний огнеупоров [8], проведенных в расплавах АФ3 и АБФ2, также подтверждают значительное преимущество в коррозионной устойчивости хромсодержащих огнеупоров по сравнению с бадделеитокорундовым типом Бк-33. Зарубежная практика остекловывания ВАО также подтверждает преимущество использования хромсодержащих огнеупоров. В США для футеровки плавильных используют плавнелитые огнеупоры Monofrax К-3 (Al₂O₃ 60,4 %, Cr₂O₃ 26,3 %, SiO₂ 1,8 %, Fe₂O₃ 4,2 %, MgO 6,1 %), во Франции — ER 2161 (Al₂O₃ 28,0 %, ZrO₂ 27,0 %, Cr₂O₃ 27,0 %, SiO₂ 14,5 %, Na₂O 1,1 %, (Fe₂O₃ + MgO) 2,4 %) [9–11]. Зарубежными исследованиями установлено также, что наиболее коррозионно-стойкими и перспективными огнеупорными материалами для печей переработки ВАО являются керамические хромоксидные и плавнелитые огнеупоры, содержащие соответственно 96 и 77 % Cr₂O₃ [9]. Эти огнеупоры превосходят по коррозионной стойкости в боросиликатном стекле при 1200–1300 °С плавнелитой бадделеитокорундовый огнеупор ER111 (аналог Бк-41) в 3,2–4,8 раза.

Таким образом, для обеспечения длительного (до 10 лет) ресурса эксплуатации печи ее элементы, подверженные интенсивному износу (участки стен варочного бассейна на уровне стекломассы, перегородка, переточная зона и порог), рекомендуется выполнять из огнеупоров с высоким содержанием Cr₂O₃. Выбор конкретной марки огнеупора зависит от ряда факторов (доступность, цена и др.). Одновременно для достижения планируемого длительного срока экс-

плуатации печи бакоровая кладка других ее элементов может быть заменена на плавнелитой огнеупор с низким содержанием Cr₂O₃ (25–30 %) типа ХАЦ-26М.

Минеральный состав кристаллической части огнеупора ХАЦ-26М представлен моноклинной модификацией ZrO₂ (27,1 %), твердым раствором хромкорунда (Al, Cr)₂O₃ (40,3 %) и шпинелью MgAlCrO₄ (32,2 %) (рис. 2). Стеклофаза составляет порядка 15 %. Химический состав кристаллов и стеклофазы огнеупора ХАЦ-26М по данным рентгеноспектрального микрозондирования (РСМ), определенный в пяти точках каждого объекта, приведен в табл. 5.

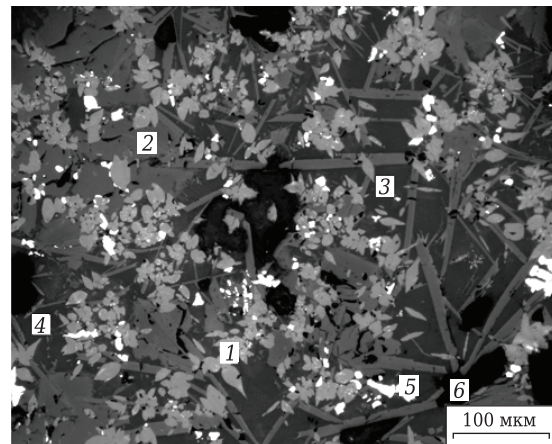


Рис. 2. Микроструктура плавнелитого огнеупора ХАЦ-26М: 1 — бадделеит; 2 — твердый раствор (Al, Cr)₂O₃; 3 — шпинель MgAlCrO₄; 5 — металлическая фаза; 6 — поры. Свет отраженный

Таблица 4. Коррозионная стойкость, мм/сут, огнеупоров в расплавах фосфатных и боросиликатных стекол

Огнеупор	АФ1, 1100 °С	АФ4, 1150 °С	АБФ2, 970 °С	БС1, 1150 °С
Бк-33	0,18	0,35	0,08	0,55
П-117	–	0,17	–	0,18
ХАЦ-26М	–	0,24	–	0,38
Х-99	–	0,01	–	0,01
ХПЛ-85	–	0,01	–	0,01
ХМГ	–	0,01	–	0,01
SUPRAL RK30S	0,01	–	0,01	–
SUPRAL RK50S	0,01	–	0,01	–

Таблица 5. Химический состав кристаллических фаз и стеклофазы огнеупора ХАЦ-26М по данным РСМ, %

Компонент	Твердый раствор (Al,Cr) ₂ O ₃	Шпинель MgAlCrO ₄	Стеклофаза
Al ₂ O ₃	69,96–72,09	35,35–52,38	23,65–24,78
Cr ₂ O ₃	27,91–30,04	29,65–43,03	14,98–19,62
MgO	–	17,66–22,59	2,60–3,70
SiO ₂	–	0,98	45,26–49,79
CaO	–	0,27	2,31–2,63
Na ₂ O	–	–	1,46–2,41
ZrO ₂	–	–	2,80–3,52

Рекомендованные плавнелитые хромсодержащие огнеупоры для электрических печей остекловывания ВАО производило ООО «ЦИТ «СПЕЦКЕРОКОМ» до 2018 г. на пилотной установке ЭДП-600 небольшими опытно-промышленными партиями. В настоящее время эта установка демонтирована и подлежит существенной модернизации. Однако общая потребность в плавнелитых хромсодержащих огнеупорах значительно превышает возможности выпуска хромсодержащих огнеупоров на установке ЭДП-600. Наиболее важными потребителями высокохромистых огнеупоров в России являются производства стекловолна, базальтового волокна и минеральной ваты. Потенциальными потребителями

таких огнеупоров, очевидно, в ближайшее время станут предприятия по остекловыванию ВАО. Однако практически все потребители в России обеспечиваются поставками хромсодержащих огнеупоров из-за рубежа, что ставит стратегически значимые предприятия в экономическую и технологическую зависимость от западных корпораций. Поэтому комплексная программа по организации специализированного производства отечественных плавнелитых хромсодержащих огнеупоров позволит также решить проблему обеспечения длительного (до 10 лет) ресурса эксплуатации высокопроизводительных электрических печей остекловывания ВАО и ма­логабаритных удаляемых плавителей.

Библиографический список

1. **Weisenburger, S.** Status and plants for high-level liquid waste vitrification in Federal Republic in Germany / S. Weisenburger, G. Roth // ANS Int. topic meeting on fuel reprocessing and waste management, Aug. 26–29, 1984, Jacks Hole, WY, USA.
2. **Дубков, А. С.** Рождение и становление отечественной технологии остекловывания высокоактивных отходов в печах прямого электрического нагрева / А. С. Дубков, М. Б. Ремизов. — Озерск : РИЦ ВРБ ФГУП «ПО «Маяк», 2015. — 130 с.
3. **Глаголенко, Ю. В.** Переработка ядерного топлива и обращение с высокоактивными отходами / Ю. В. Глаголенко // Охрана природы Южного Урала : областной экологический альманах. — Челябинск, 2008. — С. 36–41.
4. **Ремизов, М. Б.** Концептуальные и технические решения по созданию на ПО «Маяк» установок остекловывания текущих и накопленных масс жидких ВАО / М. Б. Ремизов, П. В. Козлов, М. В. Логунов [и др.] // Вопросы радиационной безопасности. — 2014. — № 3. — С. 17–25.
5. **Ожован, М. И.** Применение стекол при иммобилизации радиоактивных отходов / М. И. Ожован, П. П. Полуэктов // Безопасность окружающей среды. — 2010. — № 1. — С. 112–114.
6. **Соколов, В. А.** Огнеупорные материалы для плавителей установок остекловывания радиоактивных отходов / В. А. Соколов, М. Д. Гаспарян // Новые огнеупоры. — 2010. — № 5. — С. 37–40.
- Sokolov, V. A.** Refractory materials for the melters of plants used in vitrification of radioactive wastes / V. A.

Sokolov, M. D. Gasparyan // Refractories and Industrial Ceramics. — 2010. — Vol. 51, № 3. — P. 183–185.

7. **Ремизов, М. Б.** Коррозионные испытания бадделеитокорундовых и хромсодержащих огнеупорных материалов в расплавах алюмофосфатных стекол / М. Б. Ремизов, П. В. Козлов, А. А. Казадаев [и др.] // Вопросы радиационной безопасности. — 2017. — № 3. — С. 3–12.
8. **Ремизов, М. Б.** Исследование коррозионной устойчивости бадделеитокорундовых и хромалюмоцирконовых огнеупорных материалов отечественного и импортного производства в расплавах алюмофосфатных стекол / М. Б. Ремизов, А. А. Казадаев, П. В. Козлов [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. — 2016. — № 4/5. — С. 3–7.
9. **Hayward, P.** An evaluation of electric melter refractories for contact with glass used for immobilisation of nuclear waste / P. Hayward, I. George, M. Woods, T. Busby // Glass Technology. — 1987. — Vol. 28, № 1. — P. 43–45.
10. **Chapman, C. C.** Vitrification process equipment design for the west valley demonstration project / C. C. Chapman, W. P. Drosjask / Topical Report DOE/NE/4439-42, 1988.
11. **Wiese, H.** Industrial vitrification of high level liquid waste in the Pamela Plant / H. Wiese, E. Ewest, M. Demonie // Proc. Intern. Conf. «Waste Management-88», Febr. 28 – March 3, 1988, Tucson, Arizona, USA. — Vol. 2. — P. 43–45. ■

Получено 09.10.18

© В. А. Соколов, М. Д. Гаспарян,
М. Б. Ремизов, П. В. Козлов, 2018 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

EUROMAT 2019

EUROPEAN CONGRESS AND EXHIBITION
ON ADVANCED MATERIALS AND PROCESSES

[HTTP://EUROMAT2019.FEMS.EU/](http://EUROMAT2019.FEMS.EU/)
1–5 сентября 2019 г.
г. Стокгольм, Швеция

FEMS
FEDERATION OF EUROPEAN
MATERIALS SOCIETIES

30
YEARS OF
FEMS

Европейский конгресс и выставка
передовых материалов и процессов